

<p>96-516853/51 E17 J04 AS SIBE CATALYSIS INST 92.03.26 92SU-5034343 (96.03.27) B01J 37/02, 23/30 Prodn. of catalyst for synthesis of methyl mercaptan - and di:methyl sulphide from methanol and hydrogen sulphide, by impregnating aluminium boride support with potassium tungstate C96-162187 Addnl. Data: KLADOVA N V, MASHKINA A V, SAVOSTIN YU A CATALYSTS DES TECHN BUR (CATA=)</p>	<p>E(10-E3, 10-H1B, 31-Q8) J(4-E4) N(1-C, 1-D1, 3-C2)</p>
<p>The method is based on impregnation of alumina-based support with potassium tungstate, and calcining. To improve results, the method uses support in form of aluminium boride with pore radius above 100 nm and specific vol. 0.08-1.13 cc/g, and impregnation is conducted until the potassium tungstate content of catalyst reaches 7.5-10.0 wt.%, with subsequent calcination in previously preheated furnace at 380-500°C.</p> <p><u>USE</u> As the method of prodn. of catalyst for use in synthesis of methyl mercaptan and dimethyl sulphide from methanol and hydrogen sulphide.</p>	<p><u>ADVANTAGE</u> The use of produced catalyst increases yield of dimethyl sulphide.</p> <p><u>EMBODIMENT</u> The procedure comprises spraying of aluminium oxide, contg. B₂O₃ in amt. 2-3.6 wt.%, with aq. soln. of potassium tungstate, using spraying nozzle, with prod. transferred directly to furnace, to be calcined for 2-4 hrs at 380-500°C. Tests show that the use of new catalyst increases yield of dimethyl sulphide to 11-14 mol%, without affecting high yield of methyl mercaptan.(RBH) (4pp2269DwgNo.0/0)</p>
	<p>RU 2056940-C</p>



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 056 940** ⁽¹³⁾ **C1**

(51) МПК⁶ **B 01 J 37/02, 23/30**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 5034343/04, 26.03.1992

(46) Дата публикации: 27.03.1996

(56) Ссылки: 1. Проблемы прочности
гранулированных носителей и катализаторов.
/Сб. Новосибирск, 1989. 2. Патент Франции N
2253013, кл. C 07C 149/06, 1973.

(71) Заявитель:

Специальное конструкторско-технологическое
бюро катализаторов с опытным заводом,
Институт катализа СО РАН

(72) Изобретатель: Кладова Н.В.,

Машкина А.В., Савостин Ю.А., Борисова
Т.В., Яковлева В.Н., Лисаченко И.Г., Панасенко
С.Я., Крякунов М.В., Гребенева Н.И.

(73) Патентообладатель:

Специальное конструкторско-технологическое
бюро катализаторов с опытным заводом,
Институт катализа СО РАН

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ СИНТЕЗА МЕТИЛМЕРКАПТАНА И ДИМЕТИЛСУЛЬФИДА

(57) Реферат:

Использование: нефтехимия, в частности
производство катализаторов для синтеза
метилмеркаптана и диметилсульфида.
Сущность изобретения: катализатор готовят
путем пропитки алюмоборидного носителя с

радиусом пор более 100 нм и удельным
объемом 0,8 - 0,13 см³/г раствором
вольфрамата калия. Пропитанный носитель
прокаливают в предварительно нагретой печи
при 380 - 500°C. Катализатор содержит 7,5
-10 мас.% вольфрамата калия. 1 табл.

RU 2 056 940 C1

RU 2 056 940 C1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 056 940** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **B 01 J 37/02, 23/30**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 5034343/04, 26.03.1992

(46) Date of publication: 27.03.1996

(71) Applicant:

Spetsial'noe
konstruktorsko-tehnologicheskoe bjuro
katalizatorov s opytnym zavodom,
Institut kataliza SO RAN

(72) Inventor: Kladova N.V.,
Mashkina A.V., Savostin Ju.A., Borisova

T.V., Jakovleva V.N., Lisachenko I.G., Panasenکو
S.Ja., Krjakunov M.V., Grebeneva N.I.

(73) Proprietor:

Spetsial'noe
konstruktorsko-tehnologicheskoe bjuro
katalizatorov s opytnym zavodom,
Institut kataliza SO RAN

(54) METHOD TO PRODUCE CATALYST FOR SYNTHESIS OF METHYL MERCAPTAN AND DIMETHYL SULFIDE &

(57) Abstract:

FIELD: petrochemical industry.
SUBSTANCE: catalyst is prepared by
impregnation of alumoboric carrier with
pores radius exceeding 100 nm and special
volume of 0,8-0,13 cm³/g with solution of

potassium tungstate. Impregnated carrier is
calcined in preliminary heated furnace under
temperature of 380 - 500 C. Catalyst has 7.5
- 10 mass % of potassium tungstate. EFFECT:
increased efficiency of process. 1 tbl

RU 2 056 940 C1

RU 2 056 940 C1

Изобретение относится к усовершенствованным способам получения метилмеркаптана с повышенным содержанием диметилсульфида и может быть использовано как в процессе производства метилмеркаптана, так и в процессе производства диметилсульфида.

Известен алюмооксидный носитель, структурно-механические свойства которого регулируют соединениями бора и дальнейшей термообработкой [1]

Однако полученный алюмоборидный носитель не обеспечивает одновременно высокого выхода метилмеркаптана и диметилсульфида.

Известен способ получения метилмеркаптана, выбранный в качестве прототипа, в котором для получения катализатора используют активированную окись алюминия, удельная поверхность которой меняется от 100 до 350 м²/г. Для повышения селективности в качестве промотора используют сульфиды металлов или соли и оксиды калия, например карбонат или вольфрамат калия в количестве 10 мас. [2]

Однако полученный катализатор также не обеспечивает одновременно высокий выход метилмеркаптана и диметилсульфида.

Целью изобретения является повышение выхода диметилсульфида в процессе получения метилмеркаптана с использованием катализатора, содержащего вольфрамат калия.

Цель достигается тем, что используют катализатор для синтеза метилмеркаптана из метилового спирта и сероводорода путем пропитки алюмоборидного носителя с радиусом пор более 100 нм, объемом 0,08-0,13 см³/г раствором вольфрамата калия до содержания в готовом катализаторе 7,5-10 мас. с последующим прокаливанием в предварительно нагретой печи при 380-500 °С.

В качестве носителя предпочтительно использовать боросодержащий оксид алюминия, полученный с использованием метода термомеханической активации.

Таким образом, предлагаемый способ в отличие от известного характеризуется рядом существенных отличий в технологии получения: использование носителя с радиусом пор более 100 нм, объемом 0,8-0,13 см³/г; нанесение вольфрамата калия в количестве 7,5-10 мас. последующее прокаливание катализаторной массы в предварительно нагретой печи при 380-500 °С.

В предлагаемом способе приготовления после стадии нанесения активного компонента сразу же проводится стадия термообработки при t 380-500°С, без стадий провяливания и сушки.

Способ осуществляется следующим образом.

К оксиду алюминия, содержащему В₂О₃ в количестве 2-3,6 мас. и объемом макропор с r > 100 нм 0,08-0,13 см³/г по влагоемкости распыляют при помощи форсунки водный раствор вольфрамата калия до содержания вольфрамата калия в готовом катализаторе 7,5-10 мас.

Полученный полупродукт без провяливания на воздухе и сушки в

сушильном шкафу помещают сразу на 2-4 ч в предварительно нагретую до t 380-500°С печь.

Испытание активности катализаторов в реакции взаимодействия сероводорода с метаном с образованием ДМС проводили в проточной установке при 380°С и молярном соотношении Н₂С:СН₃ОН - 1,8.

Анализ исходной смеси и состава газа после контакта с катализатором проводили хроматографически.

Распределение пор по радиусам определяли методом ртутной порометрии на порометре 2000 фирмы "Carlo Erba" (Италия).

Пример 1 (по прототипу). К 91 г оксида алюминия с удельной поверхностью 230 м²/г добавляют раствор вольфрамата калия, с содержанием 10 мас. в готовом катализаторе. Катализатор сушат, прокачивают. Содержание вольфрамата калия в катализаторе 10 мас.

Выход метилмеркаптана 53 моль%

Выход диметилсульфида 1,7 моль%

Пример 2. К 91 г оксида алюминия, содержащего 3,6% В₂О₃ и удельным объемом макропор 0,08 см³/г по влагоемкости распыляют пропиточный раствор, содержащий 8 г вольфрамата калия в 71 мл воды со скоростью 0,3 л/ч на 100 г катализатора.

Далее катализаторную массу помещают в печь, предварительно нагретую до 380°С, и выдерживают в ней 4 ч.

Содержание Н₂WО₄ в катализаторе 8 мас.

Выход метилмеркаптана 65 моль%

Выход диметилсульфида 14 моль%

Пример 3. Аналогичен примеру 2, только объем пор с r > 100 нм равен 0,13 см³/г. Содержание К₂WО₄ в катализаторе 8 мас.

Пример 4. Аналогичен примеру 2, только содержание вольфрамата калия в готовом катализаторе составляет 7,5 мас.

Пример 5. Аналогичен примеру 2, только содержание К₂WО₄ в катализаторе составляет 6 мас.

Пример 6. Аналогичен примеру 2, только содержание К₂WО₄ в готовом катализаторе 13 мас.

Пример 7. Аналогичен примеру 2, только температура прокаливания равна 330°С.

Пример 8. Аналогичен примеру 2, только температура прокаливания равна 500°С и содержание активного компонента в катализаторе составляет 10 мас.

Пример 9. Аналогичен примеру 2, содержание К₂WО₄ в катализаторе 8% присутствует стадия провяливания на воздухе 6 ч, стадия сушки при t 120°С 4 часа.

Пример 10. Аналогичен примеру 2, только температура прокаливания 600°С.

Пример 11. Аналогичен примеру 2, только объем пор с r > 100 нм равен 0,05 см³/г.

Пример 12. Аналогичен примеру 2, только объем пор с r > 100 нм равен 0,15 см³/г.

Примеры, характеризующие предлагаемый способ, приведены в таблице. Использование представленного способа получения катализатора позволило получить высокий выход метилмеркаптана (65 мол.) и

одновременно диметилсульфид (с выходом 11,5-14 мол.).

Как видно из примеров 2,3,4 и 8, использование боросодержащего оксида алюминия с радиусом пор $r > 100$ нм, объемом пор 0,08-0,13 см³/г и содержанием вольфрамата калия в готовом катализаторе 8-10 мас. приводит к повышению выхода диметилсульфида.

При увеличении объема пор с $r > 100$ нм более 0,13 см³/г (пример 12) теряется прочность катализатора, при уменьшении объема пор с $r > 100$ нм менее 0,08 см³/г (пример 11) падает выход метилмеркаптана и диметилсульфида.

Концентрация вольфрамата калия в готовом катализаторе составляет 7,5-10 мас.

Уменьшение количества K₂WO₄ < 7,5 мас. приводит к значительному понижению выхода метилмеркаптана (пример 5), а при увеличении содержания K₂WO₄ > 10 мас. (пример 6) уменьшается выход диметилсульфида и поставленная цель не достигается.

Можно предположить, что снижение содержания вольфрамата калия приводит к высвобождению кислотных центров, стимулирующих реакцию синтеза диметилсульфида.

Полученную катализаторную массу сразу же после пропитки помещают в предварительно нагретую печь (t 380-500 °C), при этом получается катализатор, в присутствии которого выход диметилсульфида равен 11-14 моль% при сохранении высокого выхода

метилмеркаптана.

При увеличении температуры прокаливании выше 500 °C (пример 10) выход диметилсульфида падает.

Если при тех же условиях приготовления активного катализатора дополнительно провести стадии прокаливания и сушки при t 120 °C (пример 9) выход диметилсульфида снижается до 4,5 моль.

Увеличение выхода диметилсульфида, по-видимому, связано с количеством и распределением активного компонента по объему гранул катализатора.

Таким образом, использование предлагаемого способа обеспечивает по сравнению с прототипом преимущество увеличения выхода диметилсульфида при сохранении высокого выхода метилмеркаптана.

Формула изобретения:

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ СИНТЕЗА МЕТИЛМЕРКАПТАНА И ДИМЕТИЛСУЛЬФИДА из метилового спирта и сероводорода, включающий пропитку носителя на основе оксида алюминия раствором вольфрамата калия и прокаливание, отличающийся тем, что в качестве носителя используют алюмоборидный носитель с радиусом пор более 100 нм и удельным объемом 0,8 - 0,13 см³/г и пропитку осуществляют до содержания вольфрамата калия в готовом катализаторе 7,5 - 10,0 мас. % с последующим прокаливанием в предварительно нагретой печи при 380 - 500 °C.

35

40

45

50

55

60

-4-

Условия приготовления катализатора и выход диметилсульфида в условиях достижения
выхода метилмеркаптана 65 моль %.

Пример	Условия приготовления катализатора					Выход диметилсульфида, моль %
	объем пор Σ $r > 100 \text{ нм}$, см ³ /г	содержание K ₂ WO ₄ , мас. %	температура сушки, °C	температура прокаливания, °C	проявление, ч	
1	-	10	120	380	-	1,7
2	0,08	8	-	380	6	14,0
3	0,13	8	-	380	-	13,5
4	0,08	7,5	-	380	-	12,5
5	0,08	6	-	380	-	10,0
6	0,08	13,0	-	380	-	7,0
7	0,08	8,0	-	330	-	12,0
8	0,08	10,0	-	500	-	11,5
9	0,08	8,0	-	380	6	4,5
10	0,08	8,0	-	600	-	8,0
11	0,05	8,0	-	380	-	8,0
12	0,15	8,0	-	380	-	Нет прочности

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**